

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27188 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 3/12 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HATFIELD, Steve
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09685 [US/DE]; Nikolausstr. 27, 40589 Düsseldorf (DE).
PETRY, Gerald [DE/DE]; Hagbrucher Str. 9a, 41836
Hückelhoven (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Oktober 2000 (04.10.2000) (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,
HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, TR, US, ZA.
(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität: 199 49 027.9 11. Oktober 1999 (11.10.1999) DE Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE). Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HOT MELT ADHESIVE IN GRANULAR FORM

(54) Bezeichnung: SCHMELZ-HAFTKLEBSTOFF IN FORM EINES GRANULATES

(57) Abstract: The aim of the invention is to improve the manageability of a hot melt adhesive even after storage at elevated temperature and under pressure, whereby the hot melt adhesive in granular form comprises at least one outer layer (shell) in a non-adhesive material and a core of hot melt adhesive surrounded by said outer layer (shell). Said outer layer (shell) comprises the following components: 1. 10-25 wt. % polyolefinic wax, in particular polyethylene wax and Fischer-Tropsch wax as release agent; 2. 1-5 wt. % sugar alcohols, in particular sorbitol and mannitol, as film former; 3. 0,05 - 0,25 wt. % of a wetting agent and/or anti-foaming agent and, optionally, 4. an additive such as a resin. The core of hot melt adhesive is preferably formed by means of the known under-water granulation method. The outer layer is obtained by treatment with a cooling agent containing at least components 1. and 2. of the outer layer.

(57) Zusammenfassung: Um bei Schmelz-Haftklebstoffen die Handhabbarkeit auch nach Lagerung bei erhöhter Temperatur und unter Druck zu verbessern, wird ein Schmelz-Haftklebstoff in Form eines Granulates mit mindestens einer äusseren Schicht (Schale) aus einer nicht haftklebrigen Zusammensetzung und mit einem davon umgebenen Kern aus dem Schmelz-Haftklebstoff vorgeschlagen, wobei die äussere Schicht folgende Komponente enthält: 1. 10 bis 25 Gew.-Anteil an Polyolefin-Wachs, insbesondere Polyethylen-Wachs und Fischer-Tropsch-Wachs als Trennmittel, 2. 1 bis 5 Gew.-Anteil an Zuckeralkohol, insbesondere Sorbitol und Mannitol als Filmbildner und 3. 0,05 bis 0,25 Gew.-Anteil eines Benetzungsmittels bzw. Entschäumers sowie gegebenenfalls 4. eines Additivs wie z.B. ein Harz. Der Kern aus dem Schmelz-Klebstoff wird vorzugsweise nach dem bekannten Unterwassergranulierungsverfahren hergestellt, wobei die äussere Schicht durch Behandlung mit dem Kühlmittel erhalten wird, das zumindest die Komponenten 1 und 2 der äusseren Schicht enthält.

WO 01/27188 A1

„Schmelz-Haftklebstoff in Form eines Granulates“

Die Erfindung betrifft einen Schmelz-Haftklebstoff in Form eines Granulates mit mindestens einer äußeren Schicht (Schale) aus einer nichthaftklebrigen Zusammensetzung und mit einem davon umgebenen Kern aus dem Schmelz-Haftklebstoff.

Derartige beschichtete Granulate aus auf der Schmelze aufzutragenden Haftklebstoffen sind bekannt.

In der EP 294 141 werden beschichtete Pellets aus synthetischen Polymeren beschrieben, z.B. EVA, beschichtet mit PE. Sie werden hergestellt, indem man

- a) ein erstes synthetisches Polymer zu einem Strang oder zu Pellets extrudiert,
- b) den Strang im noch geschmolzenen Zustand zu Pellets schneidet,
- c) die Pellets mit Pulver eines zweiten Polymeren pudert, wobei das Pulver aufgrund der hohen Temperatur der Pellets schmilzt und eine Schicht bildet,
- d) die beschichteten Pellets kühlt.

Das Pulver kann auf 30 bis 40 °C vor dem Auftrag erwärmt werden. Die beschichteten Pellets kleben nicht aneinander. Nachteilig an den beschriebenen beschichteten Pellets ist, daß die einhüllende Schicht nicht geschlossen ist und Anteile aus der Schmelze austreten können („Ausbluten“).

In der WO 96/00747 wird ein Verfahren zum Beschichten von Schmelzklebstoffen beschrieben, das im wesentlichen folgende Schritte umfaßt:

- a) Extrusion des Schmelzklebstoffes durch eine geeignete Düse,
- b) Besprühen der Oberfläche des extrudierten Schmelzklebstoffes mit einem geschmolzenen filmbildenden polymeren Material mit niedrigerem Molekulargewicht oder mit einer Polymer-Formulierung, wobei das Beschichtungsmaterial die Eigenschaften der Klebstoff-Zusammensetzung nach deren Wiederaufschmelzen nicht nennenswert verschlechtert,

- c) Erwärmen der Oberfläche des beschichteten Klebstoffes, so daß das filmbildende Polymer wiederaufgeschmolzen wird und eine kontinuierliche Beschichtung bildet und
- d) Abkühlen des so beschichteten Klebstoffes auf Temperaturen, die für die Handhabung geeignet sind.

Der extrudierte Schmelzklebstoff kann nach seiner Extrusion und vor seiner Sprühbeschichtung abgekühlt werden. Bevorzugt wird aber eine direkte Beschichtung nach der Extrusion. Das beschichtete Extrudat wird schließlich geschnitten. Nachteilig an diesem Verfahren und den dabei entstehenden Produkten ist, daß die Schnittstellen nicht beschichtet sind. Die Portionen sind daher nicht rieselfähig.

In der EP 14 467 wird ein Verfahren zur Unterwasser-Granulierung von Ethylen-Copolymeren beschrieben, z.B. von Ethylen-Vinyl-Acetat-Copolymeren, wobei zur Verringerung der Agglomeration 1 bis 1 000 ppm eines oberflächenaktiven Mittels dem Wasser zugesetzt werden soll. Dadurch wird die Agglomerationstemperatur um mindestens 10 °C erhöht.

In der WO 97/19582 wird eine thermoplastische Polymer-Zusammensetzung mit nichtklebriger Oberfläche in Pellet-Form beschrieben, die zu 97 bis 99,9 Gew.-% aus einem Haftklebstoff und zu 0,1 bis 3 Gew.-% aus einem Pelletier-Mittel besteht, welches die thermoplastische Zusammensetzung umgibt. Als Pelletier-Mittel werden Stoffe aus der Gruppe PE-Wachs, modifiziertes PE-Wachs, PA-Wachs und Stearamid-Wachs sowie deren Mischungen konkret genannt. Sie sind pulverförmig. Es wird auch die Unterwassergranulierung als Herstellverfahren für die klebrigen Schmelzklebstoff-Pellets erwähnt, aus denen unter Verwendung der Pelletier-Mittel Pellets mit nichtklebrigen Oberflächen hergestellt werden, die nicht blocken. Die Herstellung umfaßt folgende Schritte:

- Herstellung einer Schmelzemischung aus den Ausgangskomponenten,
- Bildung von Pellets mit Hilfe von Düsen,
- Verfestigung der Pellets durch Kühlung,
- Anwendung des Pelletier-Mittels an einigen Stellen während der Pelletierung und

- Trocknung.

Das Pelletier-Mittel soll bei jedem Extruder-Durchgang angewendet werden. Es wird dem Kühlmedium zugesetzt. Seine Konzentration im Wasser liegt im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%.

Das offenbarte Verfahren führt nicht zu den beschriebenen Produkten, insbesondere nicht zu rieselfähigen Granulaten nach einer Lagerung über 3 Monate bei 30 °C, bei einer Schichtdicke der Granulate von 15 bis 30 cm. Die Granulate verkleben untereinander und mit der Verpackung.

In der EP 156 274 wird ein wäßriges Trennmittel zur oberflächlichen temporären antiadhäsiven Ausrüstung von klebrigen Pastillen, Granulaten usw. beschrieben, das aus einer 0,5 bis 25 Gew.-%igen Lösung bzw. Dispersion eines mindestens difunktionellen aliphatischen Alkohols mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen und/oder einer mindestens trifunktionellen aliphatischen Hydroxycarbonsäure bzw. deren wasserlösliche Salze besteht. Gegebenenfalls können noch 0,2 bis 15 Gew.-% an wasserunlöslichen Salzen einer C₁₂- bis C₃₆-aliphatischen oder alicyclischen Mono- oder Dicarbonsäure zusätzlich mitverwendet werden. Das Trennmittel dient vor allem dazu, Granulate aus Haftschmelzklebstoffen antiadhäsiv auszurüsten. Dazu wird das Granulat mit der Lösung bzw. der Suspension bei 18 bis 22 °C behandelt und anschließend nach dem Absaugen der Lösung bzw. der Suspension mit 30 °C warmer Luft in 15 Minuten getrocknet. Das Granulat enthält dann 0,3 bis 0,5 Gew.-% an Wirksubstanz. Es ist schutzfähig. Die Trennwirkung bleibt zumindest 3 Monate bei 25 °C erhalten. Sie reicht jedoch nicht aus, daß die Lagertemperatur und der Lagerdruck erhöht wird. Außerdem ist das Ausrüstungsverfahren wegen der Agglomeration der noch nicht ausgerüsteten Granulate schwierig.

In der DE 69008452 T2 werden rieselfähige Teilchen aus klebrigen Stoffen und Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Die klebrigen Stoffe werden zunächst extrudiert und zu Teilchen zerkleinert, während sie sich im Kontakt mit dem Fluid befinden, das ein verträgliches nichtklebriges Material enthält, womit die klebrigen Teilchen bei ihrer Entstehung beschichtet werden. Bevorzugt wird das

Unterwasser-Granuliertverfahren. Die beschichteten klebrigen Teilchen werden dann von dem kühlenden Fluid abgetrennt und ein zweites Mal mit einem nichtklebrigen Material beschichtet. Das Beschichtungsmaterial soll aus Silikonen, oberflächenaktiven Verbindungen oder Pulvern bestehen, wobei die Pulver vorzugsweise Polyolefine und Polyolefinwachse mit einer Teilchengröße von etwa 1 bis 600 µm darstellen. Unter den Polyolefinen werden Polypropylen-Wachse und Fischer-Tropsch-Wachse bevorzugt. Das Pulver soll einen Anteil von etwa 0,5 bis 8 Gew.-% haben, bezogen auf die Polymer-Teilchen.

In der DE 19931996 wird ein Schmelz-Haftklebstoff in Form eines Granulates mit mindestens einer kompakten äußeren Schicht (Schale) aus mindestens einer bis 45 °C nichthaftklebrigen Komponente des Schmelz-Haftklebstoffes und mit einem davon umgebenen Kern aus den restlichen Komponenten des Schmelz-Haftklebstoffes beschrieben. Der Gewichtsanteil der äußeren Schichten liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%. Das Granulat wird aus der Schmelze des Schmelz-Haftklebstoffes nach dem Unterwasser-Granuliertverfahren hergestellt. Nach dem Trocknen des auf unter 15 °C abgekühlten Granulates wird es mit der feinteiligen flüssigen Beschichtungskomponente besprüht, bis eine ausreichend dichte Schicht auf dem Kern gebildet ist. Das Beschichtungsmaterial kann aus einem thermoplastischen Elastomeren bestehen, dessen Schmelzpunkt durch Mischen mit anderen Klebstoff-Komponenten herabgesetzt werden kann, z.B. mit Wachsen oder Weichmachern. Die Beschichtungs-Komponente ist bei der Applikation flüssig, vorzugsweise eine wasserfreie Schmelze, z.B. ein PE-Wachs. Es kann aber auch eine wäßrige Dispersion sein, z.B. eine Emulsion von Fischer-Tropsch-Wachs mit PES-Filmbildnern. Das Wachs ist feinteilig und hat einen durchschnittlichen Durchmesser von 0,5 bis 12 µm. Bei der Herstellung des Unterwasser-Granulates kann dem Kühlmittel ein Trennmittel zugesetzt werden, insbesondere ein Fettsäurederivat, z.B. ein Stearat.

In der EP 575 900 B1 wird die Verwendung von mikronisiertem Polyethylen-Wachs als Trennmittel für klebrige Granulate beschrieben. Das Polyethylen-Wachs hat eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 30 µm und ein durchschnittliches

Molekulargewicht M_n von 50 bis 10 000. Es wird eine Menge von 0,1 bis 2 Gew.-% aufgetragen, bezogen auf das Granulat. Das PE-Wachs wird zweckmäßigerweise durch Pudern und Aufsprühen der Schmelze aufgetragen.

Polyethylen-Wachse haben den Nachteil, daß sie in der Regel nach Erwärmung über längere Zeitdauer hinweg mit den behandelten Schmelz-Haftklebstoffen zu Problemen führen, z.B. Gelbildung, Verkohlung, Hautbildung sowie verschlechterte Klebeeigenschaften.

Pulver haben generell den Nachteil, daß sie schwierig zu dispergieren sind und eine große Menge an Dispergiermittel erfordern. Damit verbunden sind Probleme schon bei der Herstellung, z.B. Schaumbildung während der Zerkleinerung. Größere Probleme treten später auf. So ist ihre Antihafteffekt wegen des fehlenden kontinuierlichen Filmes nicht ausreichend und schließlich werden die klebetechnischen Eigenschaften verschlechtert.

Von diesem Stand der Technik geht die Erfindung aus. Ihr liegt die Aufgabe zugrunde, einen Schmelz-Haftklebstoff zur Verfügung zu stellen, der auch nach langer Lagerung bei wechselnden Temperaturen sowie einem hohen Eigendruck noch gut zu handhaben, insbesondere leicht zu dosieren ist. Weiterhin gehört dazu die Vermeidung einer Verklebung untereinander oder mit der Gebindeverpackung. Auch sollte ein schnelles Aufschmelzen ermöglicht werden. Natürlich dürfen die klebetechnischen Eigenschaften durch die antiadhäsive Ausrüstung nicht nachteilig beeinflusst werden.

Die Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Erzeugung einer Beschichtung eines Granulat-Kernes mit einem speziellen Filmbildner und einem speziellen Trennmittel. Um das Aufziehen der Beschichtungsmasse zu verbessern, ist es zweckmäßig, noch ein Benetzungsmittel bzw. einen Entschäumer zuzusetzen.

Gegenstand der Anmeldung ist also in erster Linie ein Schmelz-Haftklebstoff in Form eines Granulates mit mindestens einer äußeren Schicht (Schale) aus einer nicht haftklebrigen Zusammensetzung und mit einem davon umgebenen Kern aus dem Schmelz-Haftklebstoff, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der äußeren Schichten aus einer Zusammensetzung besteht, die folgende Komponenten enthält:

1. 10 bis 25 Gew.-Anteile an Polyolefin-Wachs, insbesondere PE-Wachs und Fischer-Tropsch-Wachs als Trennmittel,
2. 1 bis 5 Gew.-Anteile an Zuckeralkoholen als Filmbildner und vorzugsweise
3. 0,05 bis 0,25 Gew.-Anteile eines Benetzungsmittels bzw. eines Entschäumers.

Die äußeren Schichten umgeben den Kern so vollständig, vorzugsweise zu mehr als 90, insbesondere zu mehr als 99 % der Kernoberfläche, daß von einer kontinuierlichen Beschichtung gesprochen werden kann. Dieser Grad der Bedeckung wird durch Flächenauswertung mikroskopischer Aufnahmen bestimmt. Das Granulat ist rieselfähig. Das bedeutet, daß es aufgrund seines Eigengewichtes auch nach einer Lagerung von 4 , zumindest von 2 Monaten bei Temperaturen von -10 bis $+40$ °C im wöchentlichen Turnus sowie bei einem Eigendruck von 30 cm Füllhöhe noch durch eine Öffnung von 5 cm Durchmesser fließt.

Das Granulat hat einen Korndurchmesser von 1 bis 30, vorzugsweise von 4 bis 10 mm. Die Korngröße wird durch Siebanalyse bestimmt. Vorzugsweise hat das Korn eine kugelartige Form. Sie kann aber auch scheibchenförmig, würfelförmig, elyptisch oder zylindrisch sein.

Überraschend ist, daß die Rieselfähigkeit auch nach extremen Bedingungen trotz eines nur geringen Gewichtsanteils der äußeren Schichten an dem Schmelz-Klebstoff insgesamt erzielt wird. Der Gewichtsanteil der äußeren Schichten an dem Schmelz-Klebstoff insgesamt beträgt ca. 0,1 bis ca. 0,7 vorzugsweise 0,2 bis 0,5 Gew.-%. Der Gewichtsanteil wird bestimmt, indem man eine statistische Verwiegung vornimmt.

Das Granulat kann auch aus mehreren Schichten aufgebaut sein, wobei in der Regel der Tackifier den Kern ausmacht, der von einer ersten Schicht aus einer Mischung von Weichmachern und Füllstoffen und mit einer zweiten Schicht aus Polymeren sowie Antioxidantien umgeben ist. Die äußere Schicht kann auch aus einer Mischung von Polymeren und Weichmachern bestehen, um auf diese Art und Weise die Schmelztemperatur bzw. Erweichungstemperatur herabzusetzen. Jedoch muß hier sorgfältig der Weichmacher ausgewählt werden, um eine unerwünschte Migration in die Außenschicht zu vermeiden.

Mindestens eine von diesen Schichten besteht vorzugsweise aus folgenden Gew.-Anteilen: 10 bis 25 Gew.-Anteile an Fischer-Tropsch-Wachs, 1 bis 5 Gew.-Anteile Mannitol und 0,05 bis 0,25 Gew.-Anteile eines Benetzungsmittels bzw. Entschäumers.

Das Fischer-Tropsch-Wachs sollte vorzugsweise mikronisiert sein, d.h. seine mittlere Teilchengröße sollte im Bereich von etwa 1 bis 30 μm liegen.

Das Fischer-Tropfsch-Wachs kann bis zu 100 Gew.-% insbesondere bis zu 50 Gew.-% auch durch ein anderes Poly- α -olefin-Wachs, insbesondere durch ein Polyethylenwachs ersetzt werden, vorzugsweise soweit dieses nicht modifiziert ist, insbesondere nicht oxidiert.

Nicht brauchbar ist ein Ersatz durch Silikone, da es die Klebeeigenschaften negativ beeinflußt. Es sei denn, daß es darauf nicht ankommt.

Zuckeralkohole sind Polyhydroxy-Verbindungen, die durch Reduktion der Carbonyl-Funktion aus niedermolekularen Sacchariden, insbesondere aus den Monosacchariden erhältlich sind. Beispiele sind: Tetritle, Pentite, Hexite und Heptite. Insbesondere seien genannt: Styracitol, Mannitol, Ribitol, Heptitol und Sorbitol. Auch die Anhydride der Zuckeralkohole können brauchbar sein, z.B. Polygalitol.

Bevorzugt ist Mannitol. Das Mannitol ist ein niedermolekularer Filmbildner. Es kann bis zu 50 Gew.-% durch andere mehrwertige niedermolekulare Alkohole, insbesondere durch andere Zuckeralkohole, ersetzt werden.

Das Benetzungsmittel bzw. der Entschäumer sollte vorzugsweise eine nichtionische oberflächenaktive Substanz sein und im wesentlichen auf Epoxydierungsprodukten beruhen. Brauchbar sind z.B. ethoxylierte Acetylendiole oder Acetylendiol-EO-Acetylendiol-Gemische (90 : 10) der Fa. Air Products, insbesondere Surfynol DF 37.

Als weitere Additive können in der äußeren Schicht z.B. Harze enthalten sein.

Das Material des Granulat-Kerns entspricht von der Art und Menge der einzelnen Komponenten einer üblichen Schmelz-Klebstoff-Zusammensetzung, insbesondere einer Schmelz-Haftklebstoff-Zusammensetzung, vorausgesetzt, sie ist verträglich mit dem ausgewählten Material der Beschichtung, so daß sich die Beschichtung beim Anwender problemlos im geschmolzenen Schmelzklebstoff lösen läßt. Die Schmelzklebstoffsysteme umfassen eine Vielzahl von Basis-Polymeren, welche mit anderen Inhaltsstoffen wie Weichmachern, Klebrigmachern, Stabilisatoren, Wachsen und Streckmitteln gemischt werden, um den Klebstoff zu bilden. Die Basis-Polymere bestimmen im wesentlichen die Klebschichteigenschaften bezüglich Haftung, Festigkeit und Temperaturverhalten. Die wichtigsten Basis-Polymere sind Polyolefine, Polyacrylate, Polychloropren, Polyester, Polyvinylether, Polyamide und Polyurethane. Vor allem sind es Kautschuke, insbesondere synthetische Kautschuke wie EVA, SBR und EPDM.

Olefinische Materialien der äußeren Schicht wie Polyethylen und Poly-(Ethylen-co-vinyl-Acetat) sind verträglich mit aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoff-Schmelzklebstoffen. Handelsübliche Schmelzklebstoffzusammensetzungen dieses Typs enthalten Schmelzklebstoffe auf der Basis von Ethylenvinylacetat-Copolymer und von amorphem Propylen-alpha-olefin (APAO). Enthalten sein können auch alle Schmelzklebstoffe auf der Basis von Styrol-Butadien-Styrol(SBS)-Copolymer-A-B-A-B-A-Multiblock, Konstruktions-Schmelzklebstoffe auf der Basis von radialem Styrol-Butadien-Styrol, (SB)_n-Copolymeren und Konstruktions-Schmelzklebstoffe auf der Basis von Styrol-Isopren-Styrol (SIS) und A-B-A-

Block-Copolymeren. Weitere Polymere sind: Polybuten, Ethylen/Acrylat-, Ethylen/CO- und Propylen/Hexen-Copolymere.

Schmelzklebstoffe auf der Basis von Polyamiden können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls verpackt werden. Als Polyamide kommen in Frage PA6,6, PA6,10, PA6 und vor allem Polyamide aus Diaminen und dimerisierten Fettsäuren, insbesondere aus Ethylendiamin und dimerisierter Linolsäure. Natürlich kommen auch Copolymere in Frage, z. B. Polyamid/EVA-Copolymere, Polyamid/Siloxan-Copolymere, Polyesteramide, Polyetheramide, Polyesteramidimide und Polyetheresteramide.

Zum Beispiel kann die vorliegende Erfindung auch auf Schmelzklebstoffe angewandt werden, die hergestellt worden sind aus Polymeren und Copolymeren von synthetischen Harzen, Kautschuken, Polyethylen, Polypropylen, Polyurethan, Polyacryl, Polyvinylacetat, Ethylenvinylacetat-Copolymer und Polyvinylalkohol.

Die vorliegende Erfindung ist von besonderem Vorteil für Schmelzklebstoffe mit ernststen Handhabungsproblemen, z. B. für die bereits oben genannten, auch bei Raumtemperatur noch klebrigen Haftschmelzklebstoffe.

Spezielle Beispiele umfassen Schmelzklebstoffe, die aus folgenden Komponenten hergestellt sind:

- 1) Elastische Polymere wie Block-Copolymere, z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol, Styrol-Ethylen-Propylen-Styrol;
- 2) Ethylen-Vinyl-Acetat-Polymere, andere Ethylen-Ester und Copolymere, z. B. Ethylen-Methacrylat, Ethylen-n-Butyl-Acrylat und Ethylen-Acrylsäure;
- 3) Polyolefine wie Polyethylen und Polypropylen;
- 4) Polyvinylacetat und Copolymere damit;
- 5) Polyacrylate;
- 6) Polyamide;
- 7) Polyester;

- 8) Polyvinylalkohole und Copolymere damit;
- 9) Polyurethane;
- 10) Polystyrole;
- 11) Polyepoxide;
- 12) Copolymere von Vinyl-Monomeren und Polyalkylenoxid-Polymeren;
- 13) Aldehyde, die Harze enthalten wie Phenol-Aldehyd, Urea-Aldehyd, Melamin-Aldehyd und dergleichen.

Weiter können Komponenten zur Verstärkung der Adhäsion, Plastifizierungsmittel, Wachskomponenten, Verdünnungsmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Farb- und Füllstoffe enthalten sein.

Als Komponenten zur Verbesserung der Adhäsion seien beispielhaft genannt:

- 1) Natürliche und modifizierte Harze,
- 2) Polyterpen-Harze,
- 3) phenolisch modifizierte Kohlenwasserstoff-Harze,
- 4) aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoff-Harze,
- 5) Phthalat-Ester und
- 6) hydrierte Kohlenwasserstoffe, hydrierte Harze und hydrierte Harz-Ester.

Als Verdünnungsmittel seien beispielhaft flüssiges Polybuten oder Polypropylen, Petroleumwachse wie Paraffin und mikrokristalline Wachse, halbflüssiges Polyethylen, hydrierte tierische, Fisch- und pflanzliche Fette, Mineralöl und synthetische Wachse sowie Kohlenwasserstoff-Öle genannt.

Beispiele für die anderen Additive finden sich in der Literatur. Zur Ergänzung der Offenbarung wird dabei ausdrücklich auf die ausführlichen Angaben in der EP 0 469 564 B1 zum einsetzbaren Schmelzklebstoffsystem, den darin enthaltenen thermoplastischen Polymeren, Klebrigmachern und Weichmachern hingewiesen, wobei der Inhalt dieser Ausführungen zum Bestandteil der vorliegenden Anmeldung gemacht wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung des Schmelz-Haftklebstoffes in Form eines Granulates. Das Wesentliche dieser Verfahrenserfindung liegt darin, daß man den Kern aus dem Schmelz-Haftklebstoff mit einer wäßrigen Dispersion der Schalen-Komponenten solange behandelt, bis die gewünschte Menge aufgezogen ist. Der Feststoffanteil der Dispersion liegt vorzugsweise im Bereich von ca. 15 bis 28, insbesondere bis 25 Gew.-%. Zweckmäßigerweise wird die Beschichtung unmittelbar im Zusammenhang mit einer Unter-Wasser-Granulierung vorgenommen. Dabei ist das Kühlmedium zweckmäßigerweise die Trennmittel-Dispersion. Es hat insbesondere eine Temperatur von unter 25, vorzugsweise unter 15 und vor allem unter 10 °C.

Das Herstellungsverfahren nach dem Unter-Wasser-Granulierungsverfahren ist demnach vorzugsweise durch folgende Verfahrensschritte gekennzeichnet: Wesentlich ist, daß man

- a) die Kern-Komponenten aufschmilzt,
- b) die Schmelze unter Wasser granuliert,
- c) das Unterwasser-Granulat abkühlt,
- d) das gekühlte Unterwasser-Granulat vom Wasser trennt und
- e) mit Luft von 5 bis 60, insbesondere von 25 bis 50 °C trocknet, bis zweckmäßigerweise weniger als 0,25, vorzugsweise weniger als 0,10 Gew.-% an Feuchtigkeit noch enthalten sind.

Die Temperatur des geschmolzenen Klebstoffs ist vorzugsweise derart gewählt, daß deren Viskosität während der Extrusion mindestens 2000 bis maximal 100 000 mPas beträgt, gemessen nach Brookfield (ASTM D 3236). Die bevorzugte Klebstofftemperatur während der Extrusion hängt von der Zusammensetzung des Haftschnelzklebstoffs ab. Als vorteilhaft hat es sich bei den üblichen Haftschnelzklebstoffen herausgestellt, daß die Temperatur des Klebstoffs während der Extrusion bei 80 bis 150 °C und insbesondere bei 110 bis 130 °C liegt.

Genauer läßt sich das Herstellungsverfahren durch folgende Schritte beschreiben:

1. Herstellung des zu granulierenden Schmelz-Haftklebstoffes in einem geeigneten Mischer bei einer Schmelztemperatur von schließlich ca. 150 °C.
2. Herstellung der Beschichtungs-Suspension mit einem Feststoffanteil von 15 bis 28 Gew.-% in einem Kühl-Tank und Abkühlen auf Temperaturen von vorzugsweise ca. 10 °C.
3. Zirkulation der Beschichtungs-Suspension entlang der auf 120 bis 130 °C erwärmten Düsenplatte des Unterwasser-Granulators.
4. Einstellung der Granulier-Schneidmesser auf 1 500 Umdrehungen/Minute.
5. Man läßt nun den Haft-Schmelzklebstoff zu der Düsenplatte fließen, wenn die gekühlte Beschichtungs-Suspension eine konstante Fließgeschwindigkeit von ca. 20 m³/Stunde in dem Überführungsrohr erreicht hat.
6. Langsamer Anstieg des Produktflusses von 250 kg/Stunde zu 500 kg/Stunde.
7. Nun wird die Geschwindigkeit der Schneidmesser so eingestellt, daß die gewünschte Granulatgröße erhalten wird.
8. Trocknung der erhaltenen Granulate in einem Trockenschacht bei 25 bis 50 °C mit einer Verweilzeit von ca. 10 Minuten, wobei die Verweilzeit und die Lufttemperatur so eingestellt werden, daß der Feuchtigkeitsgehalt des Endproduktes unter 0,25 Gew.-% liegt.
9. Die Feststoffkonzentration der Beschichtungssuspension bzw. des Kühlmediums wird durch Zugabe einer 50 %igen Grundmischung aufrechterhalten, um so gleichmäßige Zustandsbedingungen aufrechtzuerhalten.
10. Zugabe des Benetzers bzw. Entschäumers mit einer konstanten Geschwindigkeit von 80 bis 150 ml/Stunde, um die Schaumbildung zu minimieren und um das Aufbringen der Beschichtungs-Masse auf die Granulatkörner zu gewährleisten.

Die Granulatkörner sind wegen der Beschichtung vor einem weiteren Verkleben geschützt und können direkt in Kartons, Säcke usw. verpackt werden, z.B. in übliche 20 kg Kartons mit einem Sack aus einem Polymeren darin.

Bei seiner Anwendung werden die rieselfähigen Granulate aufgeschmolzen und als Schmelze appliziert.

Wegen des geringen Anteils an Beschichtungsmaterial werden die klebetechnischen Eigenschaften praktisch nicht nachweisbar verschlechtert.

Die erfindungsgemäße Lösung bietet gegenüber z.B. der Puder-Beschichtung folgende Vorteile: Vollkommen geschlossene Oberfläche, sauberes Verfahren (Staub), bessere Kontrolle der Beschichtung, leichtere bzw. bessere Handhabung beim Kunden.

Verglichen mit anderen beschichteten Granulaten sind folgende Vorteile festzustellen:

- Die erfindungsgemäßen Granulate sind rieselfähig und damit leicht zu handhaben, auch wenn sie bei höherer Temperatur unter Druck gelagert wurden.
- Die erfindungsgemäßen Granulate stauben nicht, wenn man sie mit Pulverbeschichteten Granulaten vergleicht.

Die Erfindung wird nun im einzelnen anhand eines Beispieles erläutert:

Beispiele

I Ausgangsmaterialien

1. Schmelz-Haftklebstoff: Technomelt-Q-8701 der Fa. Henkel auf der Basis SBS, Schmelzviskosität bei 150 °C 100 Pa·s; Erweichungs-Temperatur: 105 °C (Ring and ball).
2. Beschichtungsmaterial
 - a) Fischer-Tropsch-Wachs: Type HS28W der Fa. Kromachem GmbH, Leverkusen; Feststoffgehalt: 53 Gew.-%, Partikelgröße: 4 µm; Wachs-Tropf-Punkt: 115 °C;
 - b) Netzmittel: Type Surfynol DF-37 der Fa. Air Products Europe, Survey, England; ein ethoxyliertes Acetylen.
 - c) Mannitol: Type Mannidex 16700 der Fa. Cerestar, Mailand, Italien.

II Herstellung der erfindungsgemäßen Granulate.

Das Granulat wurde nach dem Unterwasser-Granulier-Verfahren mit einer Anlage der Fa. Gala hergestellt, wobei die Kühlflüssigkeit die Beschichtungs-Dispersion war. Die genauen Maschinen-Einstellungen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Herstellung verlief ohne Probleme bei minimaler Schaumbildung und ohne Blocken.

III Untersuchungen

1. Die beschichteten Granulate wurden auf Rieselfähigkeit nach Lagerung bei 40 °C für 7 Tage bei einem Druck von 30 g/cm² untersucht. Das entspricht einer Lagerung von 3 Monaten bei den üblichen Umgebungs-Bedingungen in einem Lager.
2. Die thermische Stabilität der beschichteten Granulate wurde untersucht, indem sie 72 Stunden lang auf 180 °C an Luft erhitzt wurden. Es wurde auf Farbveränderung und Verkohlungen geachtet. In beiden Fällen war das

beschichtete Granulat besser als eine entsprechende Schmelze des nicht-beschichteten Schmelz-Haftklebstoffes.

3. Im Hinblick auf die Verwendung von Schmelz-Haftklebstoffen bei der Herstellung von Wegwerfwindeln wurden die klebetechnischen Eigenschaften an Hand von Filmen und Nonwoven untersucht. Dazu gehört

a) die Schälfestigkeit und b) der Kriechwiderstand.

Beim Auftrag der gleichen Klebstoffmenge (ca. 3,7 g/m²) konnte

- verglichen mit dem unbeschichteten Schmelz-Haftklebstoff – innerhalb der Meßgenauigkeit kein Unterschied in der Schälfestigkeit festgestellt werden, unabhängig von der Auftragsart (Schlitzdüse oder Sprühen), der Auftrags-Temperatur (140 bzw. 160 °C), der Art des Filmes, der Art des Nonwoven und davon, auf welches Substrat aufgetragen wurde.

Auch der Kriechwiderstand nach dem Du Pont-Test war praktisch gleich, und zwar sowohl bei Raumtemperatur nach 24 Stunden als auch bei 40 °C nach 1 bis 4 Stunden.

Herstellungs-Bedingungen und Eigenschaften		Beispiel 1	Beispiel 2
I Ausgangsmaterial			
1. Schmelz-Haftklebstoff		1a	1b
2. Kühlmedium (Dispersion)			
a) Fischer-Tropsch-Wachs [Gew.-%]		12,4	14,9
b) Netzmittel/Entschäumer [Gew.-%]		0,1	0,1
c) Mannitol [Gew.-%]		2,0	3,0
d) Wasser [Gew.-%]		84,5	82,0
II Maschinen-Einstellung			
Temperatur der Schmelze	[°C]	140-145	110-118
Temperatur der Düsenplatte	[°C]	120-130	116-120
Temperatur des Kühlwassers	[°C]	8-12	8-10
Temperatur der Trocken-Luft	[°C]	35	40
Fördergeschwindigkeit	[kg/h]	450	420
Schneidgeschwindigkeit	[U/Min]	1200	1700
Feststoff-Konzentration im Kühlwasser	[Gew.-%]	14,5	18
III Beschichtetes Granulat			
Feuchtigkeitsgehalt	[Gew.-%]	< 0,14	< 0,2
Durchmesser	[mm]	5	8
Schichtdicke	[µm]	5-10	8-12
Rieselfähig nach Lagerung		+	+

Patentansprüche

1. Schmelz-Haftklebstoff in Form eines Granulates mit mindestens einer äußeren Schicht (Schale) aus einer nicht haftklebrigen Zusammensetzung und mit einem davon umgebenen Kern aus dem Schmelz-Haftklebstoff, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der äußeren Schichten aus einer Zusammensetzung besteht, die folgende Komponenten enthält:
 1. 10 bis 25 Gew.-Anteile an Polyolefin-Wachs als Trennmittel,
 2. 1 bis 5 Gew.-Anteile an Zuckeralkohol als Filmbildner und vorzugsweise
 3. 0,05 bis 0,25 Gew.-Anteile eines Benetzungsmittels bzw. eines Entschäumers.
2. Schmelz-Haftklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin-Wachs ein Fischer-Tropsch-Wachs oder ein PE-Wachs ist.
3. Schmelz-Haftklebstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fischer-Tropsch-Wachs und das Polyethylen-Wachs eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 30 µm haben.
4. Schmelz-Haftklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat einen Korndurchmesser von 1 bis 30, vorzugsweise von 4 bis 10 mm hat.
5. Schmelz-Haftklebstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der äußeren Schichten 0,1 bis 0,7, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 Gew.-% des Schmelzhaftklebstoffes insgesamt ausmacht.
6. Schmelz-Haftklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der äußeren Schichten kontinuierlich ist.

7. Verfahren zur Herstellung des Schmelz-Haftklebstoffes in Form eines Granulates nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den Kern aus dem Schmelz-Haftklebstoff mit einer wäßrigen Dispersion behandelt, die
 1. 10 bis 25 Gew.-% an Polyolefin-Wachs als Trennmittel,
 2. 1 bis 5 Gew.-% an Zuckeralkohol als Filmbildner und vorzugsweise
 3. 0,05 bis 0,25 Gew.-% eines Benetzungsmittels bzw. eines Entschäumers enthält,wobei der Rest Wasser ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffanteil in der wäßrigen Dispersion im Bereich von ca. 15 bis 28 Gew.-% liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern des Granulates nach dem bekannten Unterwassergranulierungsverfahren hergestellt wird und das wäßrige Kühlmittel die Komponenten zur Bildung der Schale enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel eine Temperatur von unter 25 °C hat.
11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das beschichtete Unterwassergranulat mit Luft von 5 bis 60 °C trocknet, bis zweckmäßigerweise der Feuchtigkeitsanteil kleiner als 0,25 Gew.-% ist.
12. Verwendung des Schmelz-Haftklebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 bzw. des Schmelz-Haftklebstoffes, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 11 zum Verkleben von Substraten, indem man das Granulat aufschmilzt und dann die Schmelze appliziert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 00/09685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 410 914 A (EASTMAN KODAK CO) 30 January 1991 (1991-01-30) claims 1,3,5,6,11 & DE 690 08 542 T 1 September 1994 (1994-09-01) cited in the application	1,7,12
A	EP 0 156 274 A (HENKEL KGAA) 2 October 1985 (1985-10-02) cited in the application claims 1,2,5	1,7,12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 January 2001

Date of mailing of the international search report

29/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemeesch, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati. Application No

PCT/EP 00/09685

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0410914 A	30-01-1991	US 5041251 A	20-08-1991
		AT 104900 T	15-05-1994
		CA 2064100 A,C	28-01-1991
		DE 69008452 D	01-06-1994
		DE 69008452 T	10-11-1994
		DK 410914 T	24-05-1994
		EP 0484409 A	13-05-1992
		ES 2051492 T	16-06-1994
		JP 2930411 B	03-08-1999
		WO 9101867 A	21-02-1991
EP 0156274 A	02-10-1985	DE 3410957 A	26-09-1985
		AT 58552 T	15-12-1990
		BR 8501313 A	19-11-1985
		CA 1250104 A	21-02-1989
		DE 3580604 D	03-01-1991
		JP 60217282 A	30-10-1985
		US 4774138 A	27-09-1988
		US 4576835 A	18-03-1986
		US 4645537 A	24-02-1987
		ZA 8502190 A	27-11-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. es Aktenzeichen

PCT/EP 00/09685

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J3/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 410 914 A (EASTMAN KODAK CO) 30. Januar 1991 (1991-01-30) Ansprüche 1,3,5,6,11 & DE 690 08 542 T 1. September 1994 (1994-09-01) in der Anmeldung erwähnt ---	1,7,12
A	EP 0 156 274 A (HENKEL KGAA) 2. Oktober 1985 (1985-10-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,5 -----	1,7,12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Hallermesch, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/09685

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0410914 A	30-01-1991	US 5041251 A	20-08-1991
		AT 104900 T	15-05-1994
		CA 2064100 A,C	28-01-1991
		DE 69008452 D	01-06-1994
		DE 69008452 T	10-11-1994
		DK 410914 T	24-05-1994
		EP 0484409 A	13-05-1992
		ES 2051492 T	16-06-1994
		JP 2930411 B	03-08-1999
		WO 9101867 A	21-02-1991
EP 0156274 A	02-10-1985	DE 3410957 A	26-09-1985
		AT 58552 T	15-12-1990
		BR 8501313 A	19-11-1985
		CA 1250104 A	21-02-1989
		DE 3580604 D	03-01-1991
		JP 60217282 A	30-10-1985
		US 4774138 A	27-09-1988
		US 4576835 A	18-03-1986
		US 4645537 A	24-02-1987
		ZA 8502190 A	27-11-1985